

DOI: 10.7652/xjtub201511007

高压环境下高炉煤气化学反应机理 敏感性分析及机理简化

杨 诏, 李祥晟

(西安交通大学叶轮机械研究所, 710049, 西安)

摘要: 为了解决数值研究过程中缺乏适用于高压条件下高炉煤气简化机理的问题,利用敏感性分析方法、借助一维层流预混反应器模型,分析了各基元反应对燃烧速率的影响程度。通过选取敏感性较大的反应并修正其在高压条件下的反应动力学参数,将详细反应机理简化为一套适用于常压至 3 MPa 燃烧环境下的 18 步简化机理。采用简化机理、GRI3.0 机理和 Davis 机理分别对层流火焰速度、点火延迟和组分摩尔浓度等参数进行了计算并与实验数据进行了对比。结果表明,在常压及高压条件下 18 步简化机理获得的计算结果与实验结果吻合较好,其为高压条件下高炉煤气等低热值气体燃烧特性的数值研究奠定了基础。

关键词: 机理简化;敏感性分析;高炉煤气;反应机理

中图分类号: TK47 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)11-0039-05

Chemical Reaction Mechanism Sensitivity Analysis and Simplification of Blast Furnace Gas in Elevated Pressure Environment

YANG Zhao, LI Xiangsheng

(Institute of Turbomachinery, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To solve the lack of reduced BFG (blast furnace gas) mechanism under elevated pressure in numerical simulation, the sensitivity of every elementary reaction to combustion rate is analyzed by the one dimensional laminar premixed reactor model. The steps with higher sensitivities are selected and the chemical kinetic parameters are revised. The detailed mechanism is then simplified to an 18-step skeletal mechanism which is specified to a 0.1-3 MPa combustion environment. The reduced 18-step mechanism is validated by computations of laminar flame speeds, ignition delay times and species concentration, and by comparisons with available experimental data and computational results from GRI3.0 mechanism and Davis mechanism. The result calculated by 18-step mechanism well coincides with the experimental data. The reduced mechanism is especially beneficial to combustion research of low calorific value fuels (like BFG) under high pressure.

Keywords: mechanism reduction; sensitivity analysis; blast furnace gas; reaction mechanism

钢铁炼制会产生低热值气体,利用它不仅可以回收热能,创造经济效益,还能降低污染排放,保护环境,因此燃气轮机使用多元燃料的研究近年来受

到了许多科研人员的重视。高炉煤气的主要可燃成分是 CO 和 H₂ 及少量 CH₄, N₂ 和 CO₂ 为不可燃惰性气体,其详细反应机理包含几十种组分和上百步

收稿日期: 2015-01-04。 作者简介: 杨诏(1990—),男,硕士生;李祥晟(通信作者),男,博士,讲师。

网络出版时间: 2015-08-13

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150813.1016.010.html>

基元反应。利用计算流体动力学软件时需要对其重要组分和反应进行简化,因此研究高炉煤气在燃气轮机环境下的化学反应敏感性并对机理进行简化意义重大。

Ranzi 等人给出了 $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 的 32 步反应机理,但该机理只适用于常压至 1 MPa 范围^[1]。Davis 等人对 H_2/CO 的反应机理进行了优化,所获得的机理不包含 CH_4 组分,当压力高于 15 个大气压时会过高估计合成气火焰速度^[2]。Williams 等人提出的针对合成气反应的 San Diego 简化机理也均存在上述问题^[3]。刘慧等人通过敏感性分析法得到了常压下高炉煤气的 13 步骨架机理,该机理同样也不适用于高压环境^[4]。

在对详细化学动力学机理进行简化的研究中,国内外研究者采取了很多方法,常用的机理简化方法包括敏感性分析方法、基于敏感性分析的主成分分析方法、准稳态假设方法以及局部平衡假设方法,其中敏感性分析法具有简单、易操作、适应性强等特点而得到广泛应用。

本文采用敏感性分析方法进行机理简化。简化所基于的详细机理是 GRI3.0 机理,该机理在碳氢燃料的燃烧研究中得到了广泛应用。通过对该机理进行简化,得到了一套适用于工业燃气轮机燃烧环境下(压力范围通常为 0.1~3 MPa)高炉煤气的 13 组分 18 步的简化机理。针对高压(1~25 个大气压)下 GRI3.0 机理出现计算精度下降的问题^[5],本文参考 Li 等人的研究成果,对部分反应常数进行了高压条件下的修正,修正方法为:首先收集高压条件下某反应的反应常数实验数据,再应用加权最小二乘法对这些数据进行拟合,由此得到新的反应动力学参数。本文机理中的部分反应常数直接引用文献[6]的结果。

1 研究方法

1.1 敏感性分析法

敏感性的定义是计算结果对反应参数变化的敏感程度^[7]。本文通过分析主要组分反应速率对基元反应速率的敏感性,选取那些敏感性较大的反应,剔除敏感性较小的反应来达到简化的目的。

局部敏感性分析的正交表达式为

$$S = \left(\frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right) = \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \right) \quad (1)$$

式中: S 代表敏感性系数矩阵; k_j 表示基元反应 j 的反应速率参数; c_i 表示第 i 种组分的摩尔浓度; c_i/k_j

为某一组分的生成速率对某个基元反应速率常数的敏感性系数。正交敏感性系数反映了由参数 k_j 的变化率引起 c_i 的变化率。

1.2 简化原则

本文参考文献[8]原则提出机理简化原则,步骤如下:①去除 C_3 物质(如 C_3H_8 等)及其基元反应;②计算敏感性并选取每种组分反应速率对基元反应影响较大的基元反应;③改变当量比、温度、压力等边界条件,重新计算敏感性并对步骤②中得到的结果进行补充,每种主要组分取 10 步左右的基元反应;④在步骤②、③得到的反应集合中去除那些仅出现一次且敏感性相对较小的反应,余下的反应为初步的简化机理;⑤对简化机理的封闭性及性能进行验证,验证通过后可得到最终简化机理。

2 简化过程与验证

2.1 反应机理简化过程

本文基于了 Chemkin 中的一维层流预混反应器模型,采用了表 1 所示高炉煤气成分,氧化剂为空气,燃料化学当量比 ϕ 的范围为 0.5~2.0,反应器内压力范围为 0.1~3.0 MPa,温度为 1 200~1 800 K。

表 1 高炉煤气成分

组分	CO	CH_4	N_2	H_2	CO_2
体积分数/%	28.0	0.3	58.5	2.7	10.5

图 1 给出了 H_2 反应速率敏感性分析的结果,其中:反应 R84、R38 分别为典型链传递反应和分支反应,其促进了 H_2 的消耗;反应 R116 同样对生成 OH 自由基有所帮助,其促进了 H_2 的分解;反应 R33、R87、R287 的敏感性系数为正,它们都消耗了自由基(如 H 和 OH),促使链载体销毁,从而抑制了 H_2 的消耗。

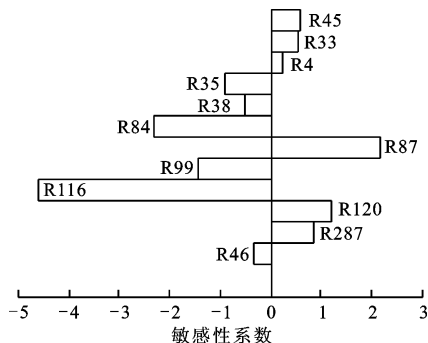


图 1 H_2 反应速率敏感性系数柱状图

图 2 为 CH_4 反应速率敏感性分析的结果,其中:反应 R98 为 CH_4 参与热解的第一步反应,其促

进了CH₄的氧化;反应R98为分支链反应,同样促进了CH₄的消耗;反应R46、R84、R87、R99的敏感性系数为正,这些反应的统一特点是消耗了H与OH自由基,促使链载体销毁,抑制了CH₄的氧化过程。

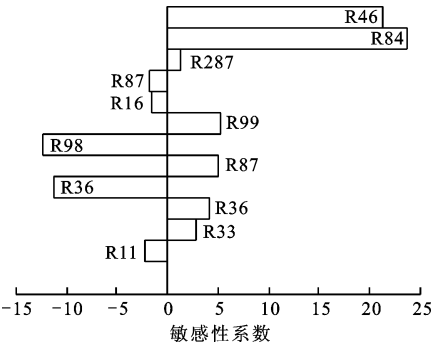


图 2 CH₄ 反应速率敏感性系数柱状图

图 3 为 CO 反应速率敏感性分析的结果,其中:反应 R38、R99、R120 的敏感性系数为负,反应 R99、R120 均为消耗 CO 的反应,链传递反应 R38 生成 OH 自由基的同时也促进了 CO 的消耗;反应 R33、R36、R87 的敏感性系数为正,与上述甲烷反应类似,这些反应消耗了 H、OH 自由基,促使链载体销毁,抑制了 CO 的消耗。

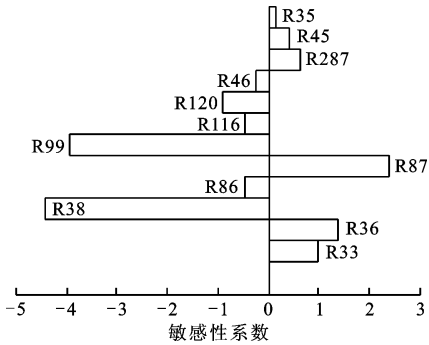


图 3 CO 反应速率敏感性系数柱状图

图 4 为 H₂O 反应速率敏感性分析的结果。H₂O 是反应中的燃烧产物,敏感性系数的正、负与之前反应物的敏感性系数意义相反,其中:反应 R12、R87、R99 均消耗了自由基,敏感性系数为负,从而抑制了 H₂O 的生成;反应 R38、R84、R85、R120 的敏感性系数为正,这些反应均产生大量的自由基,促进了 H₂O 的生成。

图 5 为 CO₂ 反应速率敏感性系数分析的结果,其中反应速率敏感性较高的反应主要有 R36、R38、R85、R87、R99、R120 等。由图可知,促进 CO₂ 生成的关键反应有 R38、R85、R99、R120,而抑制 CO₂ 生成的关键反应有 R36、R87、R116。

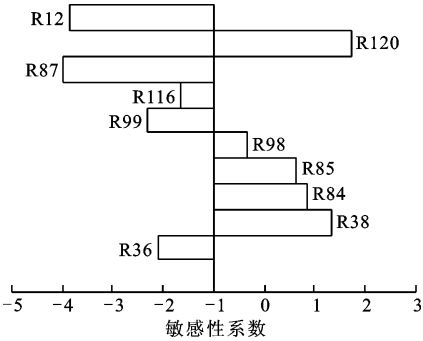


图 4 H₂O 反应速率敏感性系数柱状图

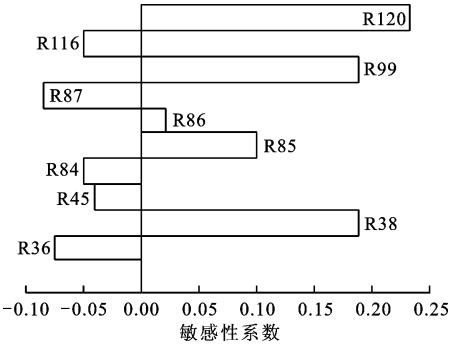


图 5 CO₂ 反应速率敏感性系数柱状图

综合以上几种主要组分的反应速率敏感性系数,最终整理得到简化后的 18 步反应机理,如表 2 所示,其中与压力相关的反应参数已参照文献[6]中高压条件下的拟合结果进行了修正,其余反应常数保持不变。在简化过程中同时也需要考虑机理的封闭性,其中反应 R284 是根据参考文献[9]对 CH₃ 的反应进行的补充。反应 R87 与反应 R287 为具有相同的反应方程但反应机制不同的反应。R33 的条件是 $\alpha=0.5$ 、 $T''=1.0\times10^{-30}$ 、 $T'=1.0\times10^{30}$ 、 $\epsilon_{H_2}=3.0$ 、 $\epsilon_{H_2O}=15.0$ 、 $\epsilon_{CO}=2.7$ 、 $\epsilon_{CO_2}=5.4$ 、 $\epsilon_{O_2}=1.1$ 、 $\epsilon_{He}=1.2$,同时分别受限于 K_∞ 、 K_0 、 K_∞ 、 K_0 分别表示反应与压力相关且在高压极限、低压极限时的反应系数, α 、 T'' 、 T' 为 Chemkin 中 TROE 公式的系数,TROE 公式可以对反应级数进行修正, ϵ 为不同的第 3 体物质对于反应速率的影响参数。R85 的条件为 $\alpha=0.5$ 、 $T''=1.0\times10^{-30}$ 、 $T'=1.0\times10^{30}$ 、 $\epsilon_{H_2}=2.0$ 、 $\epsilon_{H_2O}=6.0$ 、 $\epsilon_{CH_4}=2.0$ 、 $\epsilon_{CO}=1.5$ 、 $\epsilon_{CO_2}=2.0$ 。R12 的条件为 $\epsilon_{H_2}=2.5$ 、 $\epsilon_{H_2O}=12.0$ 、 $\epsilon_{CO}=1.9$ 、 $\epsilon_{CO_2}=3.8$ 、 $\epsilon_{Ar}=0.87$ 。

2.2 简化机理验证

为了验证 18 步简化机理的准确性,本文在不同工况下使用简化机理计算了合成气火焰的层流火焰速度和点火延迟等基本参数,并分别与公开发表的实验结果和完整机理的计算结果进行了对比。

图 6 给出了常压条件下、不同当量比时高炉煤气燃烧的层流火焰速度的比较结果,其中的实验数据来自文献[10-11]的结果。通过与实验数据和多种机理的计算结果进行比较,可以发现常压下、当量比在 0.7~1.3 附近时,简化机理较为准确地预测了高炉煤气的层流火焰速度,且当量比在 0.7~1.2 范围内优于 Davis 机理。

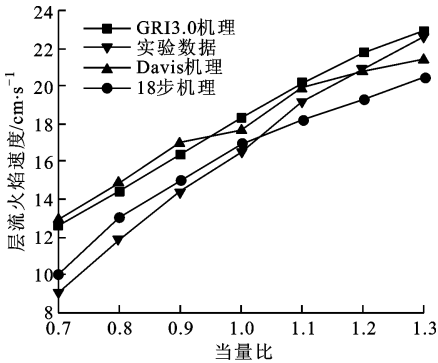


图 6 不同当量比下高炉煤气层流火焰速度比较

图 7 为 CO/H₂/O₂ 混合气在 1 MPa 下、当量比分别为 0.3、1.0、1.5 时的点火延迟计算结果与实验数据的比较^[12]。根据图中所示的计算结果,18 步简

化机理和实验数据吻合较好,并且在 1 000~1 100 K 温度范围内的计算结果比 Davis 机理更接近于实验数据。

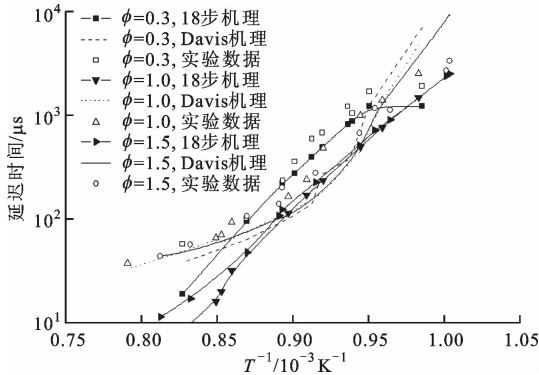


图 7 不同温度下点火延迟比较

图 8 为 3 MPa 下一维柱塞流反应器内高炉煤气反应的 18 步简化机理与 Davis 机理和完整机理计算结果的对比。

通过比较主要组分的浓度在反应器内的变化,可以发现 18 步简化机理与 Davis 机理以及完整机理的计算结果一致。简化机理在 3 MPa 下对于预测主要反应成分的摩尔分数是可信的。

表 2 18 步简化反应机理

基元反应	反应方程式	条件	A	m	E _a /kJ·mol ⁻¹	参考文献
R87	OH+HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂ O	反应式同 R287	2.89×10 ¹³	0.00	-4.97×10 ²	[6]
R36	H+O ₂ +N ₂ ⇌HO ₂ +N ₂		2.60×10 ¹⁹	-1.20	0.00	[13]
R33	H+O ₂ (+M)⇌HO ₂ (+M)	K _∞	1.48×10 ¹²	0.60	0.00	[6]
		K ₀	9.04×10 ¹⁹	-1.50	4.92×10 ²	[6]
R38	H+O ₂ ⇌O+OH		3.55×10 ¹⁵	-0.40	1.66×10 ⁴	[6]
R3	O+H ₂ ⇌H+OH		5.08×10 ⁴	2.70	6.29×10 ³	[6]
R84	OH+H ₂ ⇌H+H ₂ O		2.16×10 ⁸	1.51	3.43×10 ³	[6]
R120	HO ₂ +CO⇌OH+CO ₂		3.01×10 ¹³	0.00	2.30×10 ⁴	[6]
R99	OH+CO⇌H+CO ₂		2.23×10 ⁵	1.90	-1.16×10 ³	[6]
R98	OH+CH ₄ ⇌CH ₃ +H ₂ O		5.72×10 ⁶	2.00	2.64×10 ³	[6]
R287	OH+HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂ O	反应式同 R87	5.00×10 ¹⁵	0.00	1.73×10 ⁵	[13]
R85	2OH(+M)⇌H ₂ O ₂ (+M)	K _∞	7.40×10 ¹³	-0.37	0.00	[13]
		K ₀	2.30×10 ¹⁸	-0.90	-1.70×10 ⁴	[13]
R46	H+HO ₂ ⇌2OH		7.08×10 ¹³	0.00	2.95×10 ²	[6]
R86	2OH⇌O+H ₂ O		3.57×10 ⁴	2.40	-2.11×10 ³	[13]
R116	2HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂ O ₂		4.20×10 ¹⁴	0.00	1.20×10 ⁴	[6]
R45	H+HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂		1.66×10 ¹³	0.00	8.23×10 ²	[6]
R12	O+CO(+M)⇌CO ₂ (+M)	K _∞	1.80×10 ¹⁰	0.00	2.38×10 ³	[6]
		K ₀	1.55×10 ²⁴	-2.79	4.19×10 ³	[6]
R11	O+CH ₄ ⇌OH+CH ₃		3.15×10 ¹²	0.50	1.03×10 ⁴	[6]
R284	O+CH ₃ ⇌H+H ₂ +CO		3.37×10 ¹³	0.00	0.00	[9]

注:A、m、E_a 分别表示阿累尼乌斯形式下反应的指前因子、温度系数、活化能。

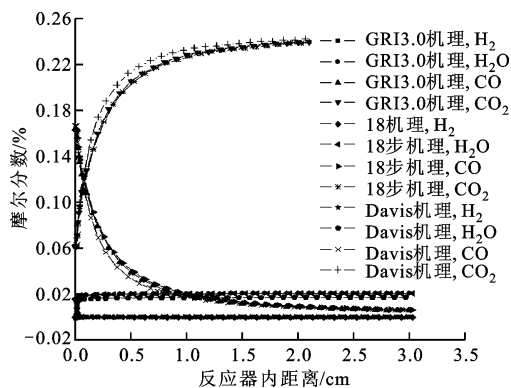


图 8 详细机理与简化机理主要成分摩尔分数比较

3 结 论

本文通过运用敏感性分析法,对 GRI3.0 完整化学反应机理进行了简化,得到了一套高炉煤气适用于常压至 3 MPa 下的 18 步简化机理,计算了各描述火焰基本特征的参数,如火焰传播速度、点火延迟以及燃烧过程中组分摩尔分数分布,并与实验数据、已公开机理和完整机理的计算结果进行了比较与分析。各计算结果均证实了本文所得到的简化机理的可靠性,该简化机理可以进一步应用到高炉煤气燃烧特性的数值研究中。

参考文献:

- [1] FRASSOLDATI A, FARAVELLI T, RANZI E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures: note 1 Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3471-3485.
- [2] DAVIS S G, JOSHI A V, WAND H, et al. An optimized kinetic model of H_2/CO combustion [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1283-1292.
- [3] PRIYANK S, WILLIAMAS F A. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide [J]. Combustion and Flame, 2006, 145(1): 316-323.
- [4] 刘慧. 高炉煤气燃烧反应的敏感度分析 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2010, 31(12): 1745-1748.
LIU Hui. Analysis of sensitivity to BFG combustion [J]. Journal of Northeastern University: Nature Science Edition, 2010, 31(12): 1745-1748.
- [5] BURKE M P, DRYER F L, JU Y. Assessment of kinetic modeling for lean $H_2/CH_4/O_2$ diluent flames at high pressures [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(1): 905-912.
- [6] LI J, ZHAO Z, KAZAKOV A, et al. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH_2O , and CH_3OH combustion [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(3): 109-136.
- [7] 乔瑜, 徐明厚, GREEN W H. 基于敏感性分析的 H_2/O_2 反应机理最优简化 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(4): 16-20.
QIAO Yu, XU Minghou, GREEN W H. Optimally-reduced kinetic models of H_2/O_2 combustion mechanism based on sensitivity analysis [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(4): 16-20.
- [8] 侯金丽, 金平, 蔡国飙. 基于敏感性分析的氧/甲烷燃烧反应简化机理 [J]. 航空动力学报, 2012, 27(7): 114-119.
HOU Jinli, JIN Ping, CAI Guobiao. Reduced mechanism for oxygen/methane combustion based on sensitivity analysis [J]. Journal of Aerospace Power, 2012, 27(7): 114-119.
- [9] ZACHARIAS M N, CHEN J Y. A 5-step reduced mechanism for combustion of $CO/H_2/H_2O/CH_4/CO_2$ mixture with low hydrogen/methane and high H_2O content [J]. Combustion and Flame, 2013, 160(1): 56-75.
- [10] 翁武斌, 王智化, 梁晓晔, 等. 三种典型低热值气体燃料的层流火焰速度测量 [J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(8): 74-80.
WENG Wubin, WANG Zhihua, LIANG Xiaoye, et al. Laminar flame speed measurement of three typical low calorific value gas fuels [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(8): 74-80.
- [11] YAN B, WU Y, LIU C, et al. Experimental and modeling study of laminar burning velocity of biomass derived gases/air mixtures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(5): 3769-3777.
- [12] THI L D, ZHANG Y, HUANG Z. Shock tube study on ignition delay of multi-component syngas mixtures: effect of equivalence ratio [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11): 6034-6043.
- [13] SMITH G P, DAVID M. GRI-ech 3.0. [DB/OL]. [2014-12-20]. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/text30.html>, 1999.

(编辑 苗凌)